

## EMULSION CONCENTRATE

Patent Number: WO9503712

Publication date: 1995-02-09

Inventor(s): GOLDENBERG VIKTOR ILIICH (RU)

Applicant(s): GOLDENBERG VIKTOR ILIICH (RU)

Requested Patent:  WO9503712

Application Number: WO1994RU00170 19940726

Priority Number(s): RU19930039185 19930730

IPC Classification: A23K1/165

EC Classification: A23K1/165

Equivalents: AU7392494,  RU2045198

Cited Documents: SU1674773; EP0197188; SU1192767; SU1673023; SU810195

### Abstract

The proposed emulsion concentrate comprises an antioxidant, a non-ionogenic surface active agent and a solvent. The antioxidant chosen is at least one compound selected from the group which includes butyloxytoluene, butyloxyanizole, and 2,2,4 trimethyl-6-ethoxy-1,2 dihydrosilane. The non-ionogenic surface active agent used in the concentrate is a compound selected from the group which includes the esters of polyhydric alcohols and fatty acids and the ethanolamides of fatty acids. The polyhydric alcohol or fatty acid esters in the concentrate can be oxyethylated esters of polyethylene glycol or fatty acids, while the solvent used in the concentrate can be fat or oil. The proportions of the various components (parts by weight) are as follows: antioxidant 22-81, non-ionogenic surface active agent 7-45; fat or oil 10-50. The concentrate may in addition contain a quantity of monoethanolamine equal to 12-28 % by weight of the antioxidant.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

111

**PCT**

ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ  
ИПТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
Международное бюро



МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ  
С ДОГОВОРОМ О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (PCT)

<b>(51) Международная классификация изобретения<sup>6</sup>:</b> <b>A23K 1/165</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Номер международной публикации:</b> <b>WO 95/03712</b> <b>(43) Дата международной публикации:</b> <b>9 февраля 1995 (09.02.95)</b>
<b>(21) Номер международной заявки:</b> <b>PCT/RU94/00170</b>			<b>(74) Агент:</b> СТОЯЧЕНКО Игорь Леонидович; 117342 Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 65, корп. 4, кв. 34. АО «Иглика» (RU) [STOYACHENKO, Igor Leonidovich, Moscow (RU)].  <b>(81) Указанные государства:</b> AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, европейский патент (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), патент ОАПИ (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
<b>(22) Дата международной подачи:</b> <b>26 июля 1994 (26.07.94)</b>			
<b>(30) Данные о приоритете:</b> <b>93039185/15 30 июля 1993 (30.07.93) RU</b>			
<b>(71)(72) Заявитель и изобретатель:</b> ГОЛЬДЕНБЕРГ Виктор Ильич [RU/RU]; 115583 Москва, ул. Елецкая, д. 20, кв. 27 (RU) [GOLDENBERG, Viktor Illich, Moscow (RU)].  			<b>Опубликована</b> <i>С отчетом о международном поиске.</i>

**(54) Title: EMULSION CONCENTRATE**

**(54) Название изобретения: ЭМУЛЬСИОННЫЙ КОНЦЕНТРАТ**

**(57) Abstract**

The proposed emulsion concentrate comprises an antioxidant, a non-ionogenic surface active agent and a solvent. The antioxidant chosen is at least one compound selected from the group which includes butyloxytoluene, butyloxyanizole, and 2,2,4 trimethyl-6-ethoxy-1,2 dihydrosilane. The non-ionogenic surface active agent used in the concentrate is a compound selected from the group which includes the esters of polyhydric alcohols and fatty acids and the ethanolamides of fatty acids. The polyhydric alcohol or fatty acid esters in the concentrate can be oxyethylated esters of polyethylene glycol or fatty acids, while the solvent used in the concentrate can be fat or oil. The proportions of the various components (parts by weight) are as follows: antioxidant 22-81, non-ionogenic surface active agent 7-45; fat or oil 10-50. The concentrate may in addition contain a quantity of monoethanolamine equal to 12-28 % by weight of the antioxidant.

Эмульсионный концентрат включает антиоксидант, неионогенное поверхностно-активное вещество и растворитель. В качестве антиоксиданта он содержит по крайней мере одно из соединений, выбранное из группы, включающей бутилокситолуол, бутилоксианизол, 2,2,4-тритиол-6-этокси-1,2-дигидросилен. В качестве неионогенного поверхностно-активного вещества концентрат содержит соединение, выбранное из группы, включающей эфиры многоатомных спиртов и жирных кислот и этаноламиды жирных кислот. В качестве эфиров многоатомных спиртов и жирных кислот концентрат может содержать оксиэтилированные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот. В качестве растворителя концентрат содержит жир или масло при следующем соотношении компонентов: антиоксидант -22-81, неионогенное поверхностно-активное вещество-7-45, жир или масло-10-50 мас. ч. Концентрат может дополнительно содержать моноэтаноламин в количестве 12-28% от массы антиоксиданта.

#### ИСКЛЮЧИТЕЛЬНО ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИИ

Коды, используемые для обозначения стран-членов РСТ на титульных листах брошюр, в которых публикуются международные заявки в соответствии с РСТ.

AT	Австрия	FI	Финляндия	MR	Мавритания
AU	Австралия	FR	Франция	MW	Малави
BB	Барбадос	GA	Габон	NE	Нигер
BE	Бельгия	GB	Великобритания	NL	Нидерланды
BF	Буркина Фасо	GN	Гвинея	NO	Норвегия
BG	Болгария	GR	Греция	NZ	Новая Зеландия
BJ	Бенин	HU	Венгрия	PL	Польша
BR	Бразилия	IE	Ирландия	PT	Португалия
CA	Канада	IT	Италия	RO	Румыния
CF	Центральноафриканской Республика	JP	Япония	RU	Российская Федерация
BY	Беларусь	KP	Корейская Народно-Демократическая Республика	SD	Судан
CG	Конго	KR	Корейская Республика	SE	Швеция
CH	Швейцария	KZ	Казахстан	SI	Словения
CI	Кот д'Ивуар	LI	Лихтенштейн	SK	Словакия
CM	Камерун	LK	Шри Ланка	SN	Сенегал
CN	Китай	LU	Люксембург	TD	Чад
CS	Чехословакия	LV	Латвия	TG	Того
CZ	Чешская Республика	MC	Монако	UA	Украина
DE	Германия	MG	Мадагаскар	US	Соединенные Штаты Америки
DK	Дания	ML	Мали	UZ	Узбекистан
ES	Испания	MN	Монголия	VN	Вьетнам

## ЭМУЛЬСИОННЫЙ КОНЦЕНТРАТ

## Область техники

Изобретение относится к эмульсионному концентрату, содержащему антиоксидант, который может быть использован для нужд сельского хозяйства, в частности для приготовления стабилизированных комбикормов для животноводства, птицеводства, рыбоводства и звероводства; рыбной муки, травяной муки, мясокостной муки, продуктов микробиологического синтеза - каротина и антибиотиков - фрадезина и кормогрезина, для обработки сырых шкур против окисления и микробиологической порчи, для обработки плодоовощной продукции с целью предотвращения от преждевременного гниения, для стабилизации жиров и масел против окисления.

## Предшествующий уровень техники.

Известно, что стабилизация комбикормов, рыбной муки, травяной муки, мясокостной муки, продуктов микробиологического синтеза, плодоовощной продукции, сырых шкур, жиров и масел осуществляется введением в них либо опрыскиванием их антиоксидантами. Наиболее применяемыми в настоящее время для этой цели являются следующие водо-нерасторимые антиоксиданты: (Эмануэль Н.М., Лясковская Ю.Н. Торможение процессов окисления жиров. Москва, Пищепромиздат, 1961, стр. 237-248; Coppin R. P. The use of antioxidants. In collection of paper "Rancidity in foods". London and New York 1983, pp 67-107.)

Бутилокситолуол (БОТ), Бутилоксианизол (БОА), 2,2,4-Триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин (МЭГХ).

Известны также значительно более активные антиоксиданты для тех же целей, например, диметилбис/4-фениламино-фенокси/силан (МФАС) /SU, A, 1192767/. Однако непосредственное введение малых доз указанных антиоксидантов в продукты приводит к недостаточно равномерному их распределению, что не позволяет повысить сроки сохранности продуктов выше определенного уровня.

Для решения этой проблемы наиболее перспективным является введение антиоксидантов в виде эмульсии, так как приготовление растворов невозможно из-за нерастворимости используемых веществ в воде. Такие эмульсии готовят из эмульсионных концентратов, устойчивых при хранении в те-

- 2 -

чение длительного времени. Эмульсионный концентрат разбавляют водой непосредственно перед применением, и полученную эмульсию равномерно распределяют в массе стабилизируемого продукта либо опрыскивают ею поверхность продукта.

Известен эмульсионный концентрат, содержащий антиоксидант, неионогенное поверхностно-активное вещество/ПАВ/ и воду. В качестве антиоксиданта он содержит производное 2, 2,4-Триметил-1,2-дигидрохинолина. Массовые соотношения антиоксиданта и воды составляет 4: 1. Количество неионогенного ПАВ равно 0,5-5 мас. ч. на каждые 10 мас. ч. воды. Неионогенное ПАВ представляет собой смесь водонерастворимого продукта конденсации 1 моля сложного эфира моновысшей жирной кислоты или ее ангидрида и 10-30 молей алкиленоксида с 0,5-5 мас. ч. эфира моновысшей жирной кислоты и глицерина. (US, A, 3141775)

Указанный эмульсионный концентрат стабилен в течение 12 месяцев хранения без потери активности антиоксиданта.

Раскрытие изобретения.

В основу изобретения поставлена задача создания эмульсионных концентратов антиоксидантов с повышенной стабильностью и с повышенной антиокислительной активностью на основе антиоксидантов, уже использующихся для приготовления кормов, а также более эффективного нетоксичного антиоксиданта - МФАС.

Эта задача решается тем, что предлагается эмульсионный концентрат, включающий антиоксидант, неионогенное поверхностно-активное вещество и растворитель, при этом данный эмульсионный концентрат, согласно изобретению, в качестве антиоксиданта содержит по крайней мере одно из соединений, выбранных из группы, включающей бутилокситолуол, бутилоксианизол, 2,2,4-триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин, диметилбис/4-фениламинофенокси /силан, в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества - соединение, выбранное из группы, включающей эфиры многоатомных спиртов и жирных кислот, в том числе оксиэтилированные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот и этаноламиды жирных кислот, а в качестве растворителя содержит жир или

- 3 -

масло при следующем массовом соотношении компонентов: антиоксидант -22-81, неионогенное поверхностно-активное вещество - 7-45, жир или масло-10-50 мас. ч. При этом эмульсионный концентрат может дополнительно содержатьmonoэтаноламин в количестве -12-28 % от массы антиоксиданта.

В качестве эфиров многоатомных спиртов и жирных кислот концентрат может содержать эфиры ангидросорбита и жирных кислот, такие как :

Сорбитан моноолеат /СМО/ /ТУ- 64-19-23-90/, Сорбитан моностеарат/СМС/, Эфир полиглицерина и стеариновой кислоты /ТУ 10, 04, 40, 24-89/.

В качестве оксиэтилированных эфиров многоатомных спиртов и жирных кислот концентрат может включать:

Полиоксиэтилен сорбитан моноолеат /Твин80/ /ТУ 6-14-938-79/, Полиоксиэтилен сорбитан триолеат /Твин85/, Полиоксиэтилен сорбитан моностеарат/Твин 60/

В качестве эфиров полиэтиленгликоля и жирных кислот:

Полиэтиленгликоль-400 стеарат /ПЭГ стеарат//ТУ 64-19-12-90/, Полиэтиленгликоль-400 олеат /ПЭГ олеат/, Полиэтиленгликоль-400 фосфат олеат/ПЭГ фосфат олеат/ /ТУ-18-66163-84/

В качестве этаноламидов жирных кислот в концентрате могут содержаться:

Диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла /ДЖКМ/, Диэтаноламиды жирных кислот растительного масла /ДЖРМ/ Monoэтаноламиды синтетических жирных кислот /МСЖК//ТУ-38-10797-82/

Моноэтаноламин, который может присутствовать в эмульсионном концентрате, является известным синергистом для некоторых антиоксидантов, в частности для диметилбис/4-фениламинофенокси/ силана (RU, A 2005772). В заявлении составе эмульсионного концентрата он проявляет свое действие при всех указанных сочетаниях компонентов.

Неионогенные поверхностно-активные вещества, входящие в состав эмульсионного концентрата, являются доступными, нетоксичными, улучшают жировой и А-витаминный обмен у сельскохозяйственных животных и птицы, разрушаясь в пи-

- 4 -

тательном тракте, полностью выводятся из организма. Они широко используются в пищевой, витаминной и фармацевтической промышленности. (Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества, Ленинград, Химия, 1984)

5 В качестве жиров могут быть использованы рыбные и животные жиры, а в качестве масел - растительные и минеральные масла.

Установлено, что при эмульгировании заявленного концентрата в воде, например, при соотношении 1:10, эмульсия 10 устойчива более 30 дней. Такое разбавление позволяет значительно повысить объем, смешиваемый с кормовыми продуктами, что обеспечивает равномерное распределение малых доз антиоксидантов в массе кормового продукта и приводит к повышению сроков его хранения. При этом получаемые эмульсии нетоксичны, а введение их может быть осуществлено с помощью дозаторов жидких сред.

20 Эмульсионный концентрат получают смешиванием компонентов. Предпочитительно антиоксидант смешивают с ПАВ до полного растворения /если требуется, при нагревании на водяной бане/, и в полученный раствор вводят жир или масло при перемешивании. Результаты эксперимента, представленные в таблице, показывают, что изменение заявленного состава концентрата или исключение растворителя /жира или масла/ не позволяет получить устойчивых эмульсий.

25 Эффективность действия эмульсионного концентрата была проверена на примерах стабилизации кормовой рыбной муки, кормов для рыбоводства, птицеводства и звероводства, травяной муки, мясокостной муки, каротина и кормовых антибиотиков, полученных путем микробиологического синтеза, 30 плодоовощной продукции, сырых шкур морских зверей и овец, хранящихся на складах.

35 Оценку эффективности стабилизации производили путем сравнения качества указанной продукции, стабилизированной с использованием заявленного эмульсионного концентрата, с качеством продукции контрольного образца и характеризовали величиной антиокислительной активности А, равной отношению показателей качества опытной и контрольной партий. (см. примеры 1,1'-34,34')

- 5 -

Качество каждого вида продукции оценивали по показателям указанным в соответствующих стандартах или технических условиях. Так, качество рыбной муки, мясохвостной муки, комбикормов для рыбоводства, птицеводства и звероводства, оценивали по содержанию продуктов окисления и характеризовали величинами перекисного и кислотного чисел (ПЧ и КЧ). Качество антибиотиков определяли по содержанию активного вещества, качество травяной муки и микробиологически синтезированного каротина по содержанию каротина.

5 10 15 20 25 30 35

Качество плодоовощной продукции - по появлению следов гнилости, потемнения на их поверхности. Качество шкур морских животных оценивали по появлению следов окисления на меховой части (пожелтение) и следов гниения со стороны мездры. Качество овечьих шкур - по появлению следов окисления и микробиологической порчи (покраснение) со стороны мездры.

Таким образом, эффективность стабилизации эмульсионным концентратом оценивали по величине антиокислительной активности, определяемой из выражения

показатель качества опытной партии

A = -----

показатель качества контрольной партии

Показатель качества для каждого вида продукции определяли либо через определенный срок хранения, либо характеризовали определенным сроком хранения, при котором показатель качества снижался до определенной величины /более подробно рассмотрено в описании примеров./ Экспериментальные данные по антиокислительной активности новых эмульсионных концентратов приведены в таблице (Примеры 1, 1'-34, 34'). В той же таблице приведены данные о стойкости получаемых эмульсий. Из таблицы видно, что на всех испытанных объектах эффективность стабилизации с использованием новых эмульсионных композиций значительно выше контроля. Кроме того, применение новых эмульсионных композиций имеет ряд дополнительных преимуществ:

1. Роль второго эмульгатора в эмульсионной композиции выполняет жир или масло, что упрощает техническое применение и оправдано с экологической точки зрения, поскольку

- 6 -

второй эмульгатор - продукт синтеза, - заменен на природное соединение.

2. Новые эмульсионные концентраты стабильны при длительном хранении и не содержат в своем составе воду, что 5 позволяет применять нестойкие к длительному хранению в водной среде антиоксиданты в составе эмульсионных композиций, например, МФАС.

3. При разбавлении водой эмульсионные концентраты дают стойкие эмульсии, за счет чего повышается равномерность 10 распределения антиоксиданта в массе стабилизируемого продукта и, как следствие повышается эффективность стабилизации.

4. В составе эмульсионных концентратов значительно 15 повышается растворимость ограниченно растворимых в жирах антиоксидантов. Это позволяет повысить количество их в концентрате, что выгодно для транспортировки концентратов и удобно для их применения.

Лучший вариант осуществления изобретения

Изобретение иллюстрируют примеры 1,1' - 34,34'. Во 20 всех примерах номера с индексами являются опытными, без индексов - контрольными.

Пример 1'

Смесь компонентов при следующих соотношениях (мас. ч.): МЭГХ-81, эмульгатор Т-2-9, рыбий жир-10 нагревают 25 при перемешивании до образования однородной вязкой жидкой массы. Полученный эмульсионный концентрат стабилен при хранении в течение года.

1 кг эмульсионного концентрата разбавляют в 4 литрах горячей воды и интенсивно взбалтывают до образования однородной эмульсии. Эмульсия стабильна и не расслаивается в течение длительного времени /более 30 дней/.

Рыбную муку производили на жиромучной установке прессово-сушильного типа. Эмульсию антиоксиданта заливали в бак дозирующего устройства и равномерно разбрызгивали в 35 движущийся поток жома /продукт полученный после прессования/ перед поступлением в сушку. из расчета 1,25 (3,125) литра эмульсии на 1 тонну готовой рыбной муки, что составляло 0,02 % (0,05%) МЭГХ от массы готового продукта.

- 7 -

## Пример 1.

Смесь компонентов при следующих соотношениях (мас. ч): МЭГХ 81, эмульгатор Т-2 9, нагревают при перемешивании до образования однородной вязкой жидкой массы. 5 9 кг смеси разбавляют в 4,1 литрах горячей воды и интенсивно взвешивают до образования эмульсии. Эмульсия не стабильна, расслаивается в течение 1 часа.

Рыбную муку производили на той же жиромучной установке, что и по примеру 1'. Эмульсию антиоксиданта заливают в бак дозирующего устройства и равномерно разбрызгивают в движущийся поток жома из расчета 1,25 (3,125) 10 литра эмульсии на тонну готовой муки, что составляло 0,02 % (0,05%) МЭГХ от массы готового продукта.

Образцы рыбной муки, полученные по примеру 1' (опытный образец) и по примеру 1 (контрольный образец,) помещали в полиэтиленовые мешки и ставили на хранение. После 15 трех месяцев хранения в образцах определяли содержание пероксидов (ПЧ-перекисное число) и свободных жирных кислот (КЧ-кислотное число), характеризующих качество продукта, и вычисляли величину относительной антиокислительной активности в виде отношения .

ПЧ контрольного образца КЧ контрольного образца  
АпЧ=-----; АКЧ=-----

ПЧ опытного образца КЧ опытного образца  
25 АпЧ=1,4(1,6), АКЧ=1,2(1,3), т. е. количество пероксидов и свободных кислот в опытном образце значительно ниже по сравнению с контрольным, что свидетельствует о более высоком качестве опытного образца по сравнению с контрольным.

30 Подобные результаты получены в Примерах 2,2' и 3,3', которые осуществляли аналогично примеру 1,1'.

## Пример 4,4'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 4 и 4' (см. таблицу), готовили аналогично 35 примеру 1,1'. Эмульсию антиоксиданта разбрызгивали с помощью пульверизатора в готовую рыбную муку (рыбная мука была произведена заранее на жиро-мучной установке прессово-сушильного типа без применения антиоксидантов), тща-

- 8 -

тельно перемешивали, подсушивали в течение 2 часов при 60 градусах С и закладывали на хранение в полиэтиленовых мешках при комнатной температуре. После трех месяцев хранения в образцах рыбной муки определяли содержание пероксидов и вычисляли величину антиокислительной активности Апч. Из таблицы видно, что величина Апч=1,3, что свидетельствует о более высоком качестве опытного образца муки по сравнению с контрольным.

Примеры 5,5' - 15,15' осуществляли аналогично примеру 4,4'. Результаты примеров также аналогичны примеру 4,4'.

#### Пример 16,16'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 16,16' (см. таблицу) готовили аналогично примеру 1,1'. Эмульсию антиоксиданта разбрызгивали с помощью пульверизатора при смешивании компонентов в процессе изготовления кормов. Корма закладывали в полиэтиленовые мешки и ставили на хранение при комнатной температуре. После трех месяцев хранения в кормах измеряли содержание продуктов окисления-пероксидов и остаточное содержание аскорбиновой кислоты. Из этих данных вычисляли величины антиокислительной активности в кормах для рыбоводства Апч =1,5 Ааск=1,6 (вычислено по сохранности аскорбиновой кислоты, присутствующей в кормах), и в кормах для птицеводства Апч=1,4. Из этих данных следует, что опытные корма по сохранности значительно превосходят контрольные.

Примеры 17,17' - 18,18' осуществляли аналогично примеру 16,16'. Результаты также аналогичны.

#### Пример 19,19'

Порошок МФАС (22 мас. ч.) смешивают с ПЭГ-олеатом (22 мас. ч.) нагревают на близкой к кипению бане до полного растворения и образования однородной темной жидкости. После этого добавляют рыбий жир 50 мас. ч. (пример 19') Полученная смесь устойчива при хранении в течение года. Перед употреблением в антиоксидантную смесь вводят моноэтаноламин (6 мас. ч.) и разбавляют горячей водой в нужном соотношении и взбалтывают до образования эмульсии, которая устойчива при хранении более 30 дней. Эмульсию разб-

- 9 -

рызгиают при перемешивании в массу корма (эксперимент проводили на двух видах кормов - на кормах для рыбоводства и на кормах для птицеводства) при его изготовлении из расчета 0,02-0,05% МФАС от массы готовой продукции.

5 Порошок МФАС (44 мас. ч.) смешивают с ПЭГ-олеатом (44 мас. ч.) прогревают на водяной бане, близкой к кипению, до полного растворения и образования однородной темной жидкости. Перед употреблением в полученную смесь вводят моноэтаноламин (12 мас. ч.), разбавляют водой в нужном 10 соотношении и взбалтывают. Образуется взвешенная водная смесь (эмulsion не образуется). Полученную водную смесь при непрерывном перемешивании (чтобы не образовался осадок) вводят в корма из расчета 0,02-0,05% МФАС от массы готового корма. (Пример 19)

15 Корма, стабилизированные по примеру 19' (опытная партия) и по примеру 19 (контроль) ставили на хранение в течение одного месяца и анализировали содержание продуктов окисления - пероксидов.

20 Величину антиокислительной активности антиоксидантной смеси Апч вычисляли аналогично примеру 1,1'. Из таблицы видно, что величина Апч= 1,4 - 1,6, Акч=1,1-1,2, что свидетельствует о более высоком качестве опытных кормов.

25 Примеры 20, 20' выполняли аналогично. Результаты также свидетельствуют о более высокой антиокислительной активности опытного эмульсионного концентрата.

#### Пример 21, 21'

30 Водные эмульсии антиоксидантных смесей, описанных в примерах 21, 21', готовили по методу, описанному в примере 1,1'. Эмульсию антиоксиданта разбрызгивали в сырье при производстве травяной муки из расчета 1,25 литра эмульсии на 1 тонну готовой травяной муки, что соответствует 0,02% МЭГХ от массы готовой муки.

35 Образцы травяной муки были заложены на хранение в полиэтиленовых мешках при комнатной температуре. Через шесть месяцев хранения в образцах муки определяли содержание каротина и вычисляли величину антиокислительной активности Ак.

- 10 -

содержание каротина в опытном образце.

Ак=-----

содержание каротина в контрольном образце.

В описанном примере Ак=1,30, т. е. содержание каротина 5 в травяной муке опытного образца после шести месяцев хранения была в 1,3 раза выше, чем в контрольном образце.

Примеры 22,22' выполняли аналогично. Результаты этих 10 экспериментов также свидетельствуют о более высокой антиокислительной активности опытного эмульсионного концентрата.

Пример 23,23'.

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 23,23', готовили аналогично примеру 1,1'. Эмульсию антиоксиданта разбрызгивали в сырье перед 15 термической обработкой из расчета 0,02% от массы готовой продукции. Готовую мясокостную муку закладывали на хранение в полиэтиленовых мешках при комнатной температуре. Через три месяца хранения в образцах муки определяли содержание гидропероксидов и вычисляли величину антиокислительной активности Апч. Из таблицы видно, что опытные 20 образцы муки по качеству выше контрольных.

Пример 24,24'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 24,24', готовили аналогично примеру 25 1, 1'. В процессе микробиологического производства каротина эмульсию антиоксиданта вводят по схеме: 1/2 дозы через 40 -60 часов ферментации и 1/2 дозы перед сушкой препарата. В готовом продукте определяли содержание каротина 30 и вычисляли величину антиокислительной активности Ак из выражения

содержание каротина в опыте

Ак=-----

содержание каротина в контроле

Из данных таблицы видно, что содержание каротина в 35 опытном образце на 10-20% выше по сравнению с контрольным.

Примеры 25,25' осуществляли аналогично примеру 24,24'. В этих примерах качество опытных образцов также выше контрольных.

- 11 -

## Пример 26, 26'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 26, 26', готовили аналогично примеру 1, 1'. Эмульсию антиоксиданта вводили в культуральную жидкость до начала ферментации из расчета 0,02% (0,05) от массы готовой продукции. В готовом продукте определяли содержание антибиотика и вычисляли величину антиокислительной активности антиоксидантной смеси из выражения

содержание антибиотика в опыте

10 Аант-----

содержание антибиотика в контроле

Из данных таблицы видно, что выход антибиотика в опыте на 15-20 % выше по сравнению с контролем. Примеры 27, 27' выполняли аналогично примеру 26, 26'.

## 15 Пример 28, 28'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей, описанных в примерах 28, 28', готовили аналогично примеру 1, 1'. Эмульсию антиоксиданта с помощью пульверизатора разбрызгивали на плодоовощную продукцию(яблоки антоновка) и закладывали на хранение в условиях склада. В процессе хранения наблюдали за изменением внешнего вида яблок и оценивали срок сохранности по времени появления следов гниения. Антиокислительную активность Апо эмульсионного концентрата вычисляли из соотношения

25 срок сохранности опытных партий

Апо-----

срок сохранности контрольных партий

Аналогично выполнены примеры 29, 29'. Из приведенных в таблице данных видно, что опытные эмульгирующие композиции антиоксидантов более эффективны по сравнению с контролем.

## Пример 30, 30'

Водные эмульсии антиоксидантных смесей составов, описанных в примерах 30, 30', готовили аналогично примеру 1, 1' и дополнительно разбавляли до концентрации МФАС 0,1 - 5 мас % от массы эмульсии. Этой эмульсией смазывали свежеразделанные сырье овечьи шкуры со стороны мездры, после чего шкуры были обсыпаны солью и заложены на хранение

- 12 -

ние на складе. Срок сохранности шкур характеризовали временем появления следов окисления и микробиологической порчи. Антиокислительную активность эмульсионной антиоксидантной композиции АШК вычисляли из соотношения

5 срок сохранности опытной серии шкур

АШК= -----

срок сохранности контрольной серии.

Примеры 31, 31' и 32, 32' осуществляли аналогично примеру 30, 30'. Из данных таблицы видно, что опытные серии 10 шкур значительно более стабильны при хранении.

Пример 33, 33'

Эмульсионный концентрат состава, описанного в примерах 33, 33', растворяли в образцах рыбьего жира из расчета 0,02-0,05 % антиоксиданта от массы стабилизируемого жира.

15 Образцы в открытых стаканах емкостью 50 мл. ставили в термостат при 30 С на окисление. Периодически отбирали пробы и определяли содержание пероксидов. По этим экспериментальным данным строили кинетические кривые накопления пероксидов и определяли период индукции окисления ( $t$ ) моментом накопления пероксидов до величины 0,2 п. ч. Антиокислительную активность антиоксидантной смеси определяли из выражения

$t'$  опытного образца

At=-----

25  $t'$  контрольного образца

Из данных таблицы видно, что антиоксидантная смесь опытного образца значительно превосходит контрольную. Примеры 34, 34' проводили аналогично примерам 33, 33'. Результаты эксперимента также аналогичны предыдущим.

30

35

Таблица

Состав эмульсион- ного концентратса	Объект стабили- зации	Концентрация ( % от массы продукции)	Антиокисли- тельная активность
N примера	мас. ч.	Антиок-Эмульга- сидент тор.	A...
1. МЭГХ ЭмульгаторТ-2	81 9	Рыбная мука	0,02 0,05 0,0022 0,0055
1' МЭГХ ЭмульгаторТ-2	81 9	- " -	0,02 0,05 0,0022 0,0055
Рыбий жир	10		
2. МЭГХ Твин-80	63 7	Рыбная мука	0,02 0,05 0,0022 0,0055
2' МЭГХ Твин-80	63 7	- " -	0,02 0,05 0,0022 0,0055
Рыбий жир	30		
3. МЭГХ Твин-80	77 13	Рыбная мука	0,02 0,05 0,0033 0,0084
3' МЭГХ Твин-80	77 13	- " -	0,02 0,05 0,0033 0,0084
Рыбий жир	10		
4. МЭГХ Твин-60	77 13	Рыбная мука	0,02 0,0033
4' МЭГХ Твин-60	77 13	- " -	0,02 0,0033
Рыбий жир	10		
5. МЭГХ Твин-85	77 13	Рыбная мука	0,02 0,0033
5' МЭГХ Твин-85	77 13	- " -	0,02 0,0033
Рыбий жир	10		

- 14 -

продолжение таблицы

6. МЭГХ	45	Рыбная	0,02	0,02		
ДЖРМ	45	мука				
6' МЭГХ	45	" -	0,02	0,02	Апч=1,4	
ДЖРМ	45					
Рыбий жир	10					
7. МФАС	35	Рыбная	0,02	0,02		
ЭмульгаторТ-2	35	мука				
7' МФАС	35	" -	0,02	0,02	Апч=1,5 Акч=1,3	
ЭмульгаторТ-2	35					
Рыбий жир	30					
8. МФАС	25	Рыбная	0,02	0,02		
ПЭГ-олеат	25	мука				
8' МФАС	25	" -	0,02	0,02	Апч=1,6	
ПЭГ-олеат	25					
Рыбий жир	50					
9. МЭГХ	77	Рыбная	0,02	0,0033		
СМО	13	мука				
9' МЭГХ	77		0,02	0,0033	Апч=1,3	
СМО	13					
Растительное						
масло	10					
10. МЭГХ	77	Рыбная	0,02	0,0033		
СМС	13	мука				
10' МЭГХ	77		0,02	0,0033	Апч=1,25	
СМС	13					
Растительное						
масло	10					
11. МФАС	25	Рыбная	0,02	0,02		
ДЖМ	25	мука				
11' МФАС	25		0,02	0,02	Апч=1,4	
ДЖМ	25					
Рыбий жир	50					

- 15 -

продолжение таблицы

12. МФАС	25	Рыбная	0,02	0,02	
МСЖК	25	мука			
12' МФАС	25		0,02	0,02	Апч=1,5
МСЖК	25				
Рыбий жир	50				
<hr/>					
13. МФАС	25	Рыбная	0,02	0,02	
ПЭГ стеарат	25	мука			
13' МФАС	25		0,02	0,02	Апч=1,3
ПЭГ стеарат	25				
Рыбий жир	50				
<hr/>					
14. БОТ	40	Рыбная	0,02	0,01	
Твин-80	20	мука			
14' БОТ	40		0,02	0,01	Апч=1,2
Твин-80	20				
Рыбий жир	40				
<hr/>					
15. МБГХ	40	Рыбная	0,02	0,01	
Твин-80	20	мука			
15' МБГХ	40		0,02	0,01	Апч=1,5
Твин-80	20				
Рыбий жир	40				
<hr/>					
16. МЭГХ	77	Корма	0,02	0,0033	рыбоводства
Твин-80	13	для			Апч=1,5
		рыбо.			Ааск=1,6
16' МЭГХ	77	птице-	0,02	0,0033	птицеводства
Твин-80	13	водст-			Апч=1,4
Рыбий жир	10	ва			
<hr/>					
17. МЭГХ	77	корма	0,02	0,0033	
ЭмульгаторТ-2	13	для			
		рыбо.			птицеводства
17' МЭГХ	77	птице-	0,02	0,0033	Апч=1,45
ЭмульгаторТ-2	13	водст-			рыбоводства
Рыбий жир	10	ва			Апч=1,5

- 16 -

продолжение таблицы

18. МЭГХ	77	корма	0,02	0,0033	
Твин-80	13	для			
		зверо-			
18' МЭГХ	77	водст-	0,02	0,0033	Апч=1,4
Твин-80	13	ва.			
Рыбий жир	10				
<hr/>					
19. МФАС	22	Корма	0,02	0,02	
ПЭГ-олеат	22	для	0,05	0,05	
Моноэтаноламин	6	зверо-			
		водст-			
19' МФАС	22	ва	0,02	0,02	Апч=1,4 Акч=1,1
ПЭГ-олеат	22		0,05	0,05	Апч=1,6 Акч=1,2
Моноэтаноламин	6				
(27,3% от МФАС)					
Растит. масло	50				
<hr/>					
20. МЭГХ	72	Корма	0,02	0,0025	
ЭмульгаторТ-2	9	для			
Моноэтаноламин	9	рыбо-			
(12,5% от МЭГХ)		водства			птицеводство
20' МЭГХ	72	птице-	0,02	0,0025	Апч=1,3 Акч=1,2
ЭмульгаторТ-2	9	водства			рбоводство
моноэтаноламин	9				Апч=1,4 Акч=1,3
рыбий жир	10				
<hr/>					
21. МЭГХ	81	Травя-	0,02	0,0022	
Твин-80	9	ная			
		мука			
21' МЭГХ	81		0,02	0,0022	Ак=1,35
Твин-80	9				
Растит. масло	10				
<hr/>					
22. МЭГХ	81	Травя-	0,02	0,0022	
ЭмульгаторТ-2	9	ная			
		мука			
22' МЭГХ	81		0,02	0,0022	Ак=1,3

- 17 -

продолжение таблицы

1	ЭмульгаторТ-2	9				
	Растит. масло	10				
	23. МЭГХ	81	Мясо-	0,02	0,0022	
	ЭмульгаторТ-2	9	кост-			
			ная			
	23' МЭГХ	81	мука	0,02	0,0022	Ак=1,4
	ЭмульгаторТ-2	9				
	Рыбий жир	10				
	24. МЭГХ	81	Каротин	0,02	0,0022	
	Твин-80	9	микро-			
			биоло-			
	24' МЭГХ	81	гически	0,02	0,0022	Ак=1,2
	Твин-80	9	синтез.			
	Растительн.					
	масло	10				
	25. МЭГХ	81	Каротин	0,02	0,0022	
	ЭмульгаторТ-2	9	микро-			
			биоло-			
	25' МЭГХ	81	гически	0,02	0,0022	Ак=1,2
	ЭмульгаторТ-2	9	синтез.			
	Растительное					
	масло	10				
	25. МЭГХ	81	Антибио	0,02	0,0022	
	Твин-80	9	тики	0,05	0,0055	
			микро-			
	26. МЭГХ	81	био	0,02	0,0022	Аант=1,15
	Твин-80	9	синтез.	0,05	0,0055	Аант=1,2
	Растительн.		(фраде-			
	масло	10	зин)			
	27. МЭГХ	81	Антибио	0,02	0,0022	
	ЭмульгаторТ-2	9	тики-	0,05	0,0055	
			микро-			
	27' МЭГХ	81	био-	0,02	0,0022	Аант=1,15

- 18 -

продолжение таблицы

1	ЭмульгаторТ-2	9	синтез.	0,05	0,0055	Аант=1,2	
1	Растительное	1	(кормо-				
1	масло	10	грезин)				
1							
128.	МЭГХ	81	Плодо-	0,02	0,0022		
1	Твин-80	9	овощи	0,05	0,0055		
128'	МЭГХ	81		0,02	0,0022	Апо=1,2	
1	Твин-80	9		0,05	0,0055	Апо=1,3	
1	Растительн						
1	масло	10					
1							
129.	МЭГХ	81	Плодо-	0,02	0,0022		
1	ЭмульгаторТ-2	9	овощи.	0,05	0,0055		
129'	МЭГХ	81		0,02	0,0022	Апо=1,15	
1	ЭмульгаторТ-2	9		0,05	0,0055	Апо=1,2	
1	Растительное						
1	масло	10					
1							
130.	МФАС	25	Сырые	0,1	0,1		
1	МСЖК	25	овечьи	5,0	5,0		
1			шкуры				
130'	МФАС	25		0,1	0,1	Ашк=1,8	
1	МСЖК	25		5,0	5,0	Ашк=2,5	
1	Трансформа-						
1	торное масло	50					
131.	БОТ	30	Сырые	0,1	0,067		
1	Твин-80	20	шкуры	5,0	3,3		
1			мор-				
131'	БОТ	30	зверя	0,1	0,067	Ашк=1,6	
1	Твин-80	20		5,0	3,3	Ашк=2,3	
1	Трансформа-						
1	торное масло	50					
1							
132.	МФАС	25	Сырые	0,1	0,1		
1	ПЭГ фосфат ол.	25	шкуры	5,0	5,0		
1			мор-				
132'	МФАС	25	зверя.	0,1	0,1	Ашк=1,7	

- 19 -

продолжение таблицы

ПЭГ фосфат ол. 25	5,0	5,0	АШК=2,4
Трансформа-			
торное масло. 50			
-----	-----	-----	-----
33. МЭГХ 45	Рыбий 0,02	-	
Рыбий жир 10	жир 0,05	-	
33' МЭГХ 45	0,02	0,02	At =3
ДЖРМ 45	0,05	0,05	At =6,5
Рыбий жир 10			
-----	-----	-----	-----
34. МФАС 45	Рыбий 0,02		
Рыбий жир 10	жир 0,05		
34' МФАС 45	0,02	0,02	At =4
МСЖК 45	0,05	0,05	At =8
Рыбий жир 10			
-----	-----	-----	-----

- 20 -

Промышленная применимость.

Наиболее эффективно данное изобретение может быть ис-  
пользовано для приготовления стабилизированных комбикормов  
5 для животноводства, птицеводства, рыбоводства и звероводс-  
тва, рыбной муки, травяной муки, мясокостной муки, продук-  
тов микробиологического синтеза. Изобретение позволяет  
создать стабильные концентраты антиоксидантов, обладающие  
повышенной антиокислительной активностью.

10

15

20

25

30

35

- 21 -

Формула изобретения

1. Эмульсионный концентрат, включающий антиоксидант, неионогенное поверхностно-активное вещество и растворитель, отличающийся тем, что в качестве антиоксиданта он содержит по крайней мере одно из соединений, выбранное из группы, включающей бутилокситолуол, бутилоксианизол, 2,2,4- trimetil-6-этокси-1,2-дигидрохинолин и диметилбис/4-фениламинофенокси/силан, в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества соединение, выбранное из группы, включающей эфиры многоатомных спиртов и жирных кислот, в том числе оксиэтилированные эфиры полиэтиленгликоля и жирных кислот, и этаноламиды жирных кислот. а в качестве растворителя - жир или масло при следующем массовом соотношении компонентов: антиоксидант - 22-81, неионогенное поверхностно-активное вещество -7-45, жир или масло -10-50 (мас. ч.)

20 2. Эмульсионный концентрат по п. 1 отличающийся тем, что он дополнительно содержит моноэтаноламин в количестве 12-28% от массы антиоксиданта.

25

30

35

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/RU 94/00170

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. 6 : A23K 1/165

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 6 : A23K 1/165,1/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SU, Al, 1674773 (Ukrainsky nauchno-issledovatel'sky veterinarny institut et al), 7 September 1991 (07.09.91)	1
A	EP, Al, 0197188 (DOX-ALITALIA S.p.A.), 15 October 1986 (15.10.86)	1
A	SU, A, 1192767 (Filial po razrabotke gotovykh lekarstvennykh sredstv Nauchno-issledovatel'skogo instituta po biologicheskim ispytaniyam khimicheskikh soedineniy et al), 23 November 1985 (23.11.85)	1
A	SU, Al, 1673023 ("Nauchno-proizvodstvennoe obiedinenie "Vitamin"), 30 August 1991 (30.08.91)	1
A	SU, A, 810195 (Nauchno-issledovatel'sky i tekhnologichesky institut ptitsevodstva), 10 March 1981 (10.03.81)	1

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
3 October 1994 (03.10.94)Date of mailing of the international search report  
27 October 1994 (27.10.94)Name and mailing address of the ISA/  
Russian Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №  
PCT/RU94/00170

## А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ: A23K 1/165

Согласно Международной патентной классификации (МКИ-6)

## В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (Система классификации и индексы): МКИ-6 A23K 1/165.1/16

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если возможно, поисковые термины):

## С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория *)	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №.
A	SU, A1, 1674773 (Украинский научно-исследовательский ветеринарный институт и др.), 7 сентября 1991(07.09.91)	1
A	EP, A1, 0197188 (DOX-ALITALIA S.p.A.), 15 октября 1986 (15.10.86)	1

последующие документы указаны в продолжении графы С  данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:	"T"-более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения.
"A"-документ, определяющий общий уровень техники.	"X"-документ, имеющий наименее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень.
"E"-более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее.	"Y"-документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории.
"O"-документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	"&"-документ, являющийся патентом-аналогом.
"P"-документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета.	

Дата действительного завершения международного поиска 3 октября 1994 (03.10.94)	Дата отправки настоящего отчета о международном поиске 27 октября 1994 (27.10.94)
Наименование и адрес Международного поискового органа: Всероссийский научно-исследовательский институт государственной патентной экспертизы, Россия, 121858, Москва, Бережковская наб. 30-1 факс (095)243-33-37, телетайп 114818 ПОДАЧА	Уполномоченное лицо: Н.М.ева тел. (095)240-58-88

Форма PCT/ISA/210 (второй лист) (июль 1992)

## ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №.

PCT/RU 94/00170

## С. (Продолжение) ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория *	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №.
A	SU, A, 1192767 (Филиал по разработке готовых лекарственных средств Научно-исследовательского института по биологическим испытаниям химических соединений и др.), 23 ноября 1985 (23.11.85)	1
A	SU, A1, 1673023 ("Научно-производственное объединение "Витамины"), 30 августа 1991 (30.08.91)	1
A	SU, A, 810195 (Научно-исследовательский и технологический институт птицеводства), 10 марта 1981 (10.03.81)	1

Форма РСТ/ISA/210 (продолжение второго листа) (июль 1992)